

09.1.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Rec'd PCT/PTO 02 JUN 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

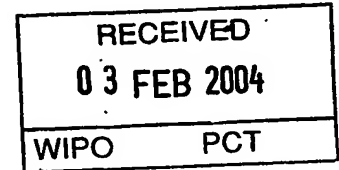
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月 3日

出願番号
Application Number: 特願2002-350998

[ST. 10/C]: [JP2002-350998]

出願人
Applicant(s): 旭化成株式会社

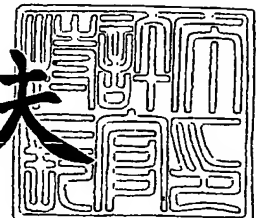


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

出証番号 出証特2003-3107411

【書類名】 特許願
【整理番号】 X1021043
【提出日】 平成14年12月 3日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C01G 1/00
【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成株式会社内

【氏名】 孫 恩海

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成株式会社内

【氏名】 丸山 睦弘

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成株式会社

【代表者】 山本 一元

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011187

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化第一銅微粒子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水を 10 質量%以上含む溶液中において、酢酸銅をヒドラジンで還元して酸化第一銅を得る際に、銅塩 1 モルに対して 0.2～5.0 モルのヒドラジンを用いることを特徴とする酸化第一銅微粒子の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の方法により得られた酸化第一銅微粒子を、有機分散媒に再分散させることを特徴とする酸化第一銅コロイド分散液の製造方法。

【請求項 3】 有機分散媒が多価アルコールを 10 質量%以上含むことを特徴とする請求項 2 記載の酸化第一銅コロイド分散液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、顔料、触媒、着色剤、導体ペースト等に用いる銅化合物の原料、汚損防止塗料等に利用可能な酸化第一銅微粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

酸化第一銅微粒子の作成方法には、物理的方法、化学的方法等がある。物理的方法としては、硝酸銅水溶液を 1000℃程度の不活性雰囲気にある反応炉中に微小液滴として噴霧して、硝酸銅を酸化第一銅に還元する方法が知られている（例えば、非特許文献 1 参照）。この方法は、酸化第一銅の生産性が高いという利点があるが、得られる粒子の粒径は 0.1～1.5 μm の広範囲に分布するという問題がある。

【0003】

溶液中での化学反応を利用する化学的方法としては、塩化銅食塩水溶液をアルカリ中和後、熟成処理することにより酸化第一銅を得る方法が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。この方法によると、不純物の少ない酸化第一銅が得られるという利点を有するが、得られる粒子の粒径は数 μm 以上に大きくなると

いう問題がある。

粒径が100 nmより小さい酸化第一銅微粒子の製造方法としては、有機銅化合物（銅-N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン錯体）を、ヘキサデシルアミン等の保護剤存在下、不活性雰囲気中で、300℃程度の高温で加熱する方法が知られている（例えば、非特許文献2参照）。この方法によると、10 nm程度の小さな粒径をもった酸化第一銅微粒子を得ることができるが、原料の有機銅化合物、保護剤および有機溶媒が高価であるため、得られる酸化第一銅微粒子が高価なものになる上、不活性雰囲気中での反応であるため、特別な反応装置を必要とする問題点がある。

【0004】

さらに、粒径が100 nmより小さい酸化第一銅微粒子の製造方法として、ポリオール溶媒中に、水と銅塩を加えて加熱還元する方法が公知である（例えば、非特許文献3参照）。この方法は、保護剤を必要とせず、安価な媒体中、大気雰囲気下で、50～100 nmの酸化第一銅微粒子が得られるという利点がある。しかしながら、この方法は、高価な有機銅化合物（銅アセチルアセトナト錯体）を原料とするために、得られる酸化第一銅微粒子が高価なものになる上、合成プロセスとしては、一旦有機銅化合物を加熱溶解させ、次に、反応に必要な水を後添加し、さらに昇温して有機銅の還元温度で加熱する必要があり、合成操作が煩雑であるという問題がある。また、長時間の加熱を必要とする。

したがって、安価な原料を用いて、より容易な反応プロセスで100 nmより小さい酸化第一銅微粒子を得る製造方法の確立が望まれている。

【0005】

【特許文献1】

特許第1647911号明細書

【非特許文献1】

ジャーナル オブ マテリアルリサーチ、11号、11巻、1996年、p. 2861 (Journal of Material Reseach, No.11, vol.11, 1996, p2861)

【非特許文献2】

ジャーナル オブ アメリカン ケミカルソサイエティ 1999年
121巻 p. 11595 (Journal of American Chemical Society,
1999, vol. 121, p11595)

【非特許文献3】

アングewanテ ケミ インターナショナル エディション、40号、
2巻、p. 359、2001年 (Angewandte Chemie International
edition, 2001, No. 40, Vol2, p359)

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、安価な原料を用いて、容易な反応プロセスにより、粒径100 nm以下の酸化第一銅微粒子を製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成するために、酸化第一銅超微粒子の製造法について鋭意検討を進めた結果、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

(1) 水を10質量%以上含む溶液中において、酢酸銅をヒドラジンで還元して酸化第一銅を得る際に、銅塩1モルに対して0.2～5.0モルのヒドラジンを用いることを特徴とする酸化第一銅微粒子の製造方法。

(2) (1)に記載の方法により得られた酸化第一銅微粒子を、有機分散媒に再分散させることを特徴とする酸化第一銅コロイド分散液の製造方法。

(3) 有機分散媒が多価アルコールを10質量%以上含むことを特徴とする(2)に記載の酸化第一銅コロイド分散液の製造方法。

【0008】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明において、粒径とは、後で述べるように、電子顕微鏡で直接観察して測定される1次粒径である。

本発明に使用される銅原料は、酢酸銅である。酢酸銅は無水物および水和物の

いずれも使用可能である。

本発明で用いられる還元剤であるヒドラジンは、酢酸銅 1 モルに対して 0.2 ～ 5.0 モルであり、好ましくは 0.2 ～ 3.0、より好ましくは 0.9 ～ 2.0 である。ヒドラジンのモル比が 0.2 未満の場合、還元反応が遅くなり、製造される酸化第一銅の粒径が 100 nm を越える。ヒドラジンのモル比が 5.0 を越える場合は、生成物として、酸化第一銅のみではなく、銅粒子も含まれるので好ましくない。

【0009】

本発明で用いられるヒドラジン濃度には制限はないが、反応装置または反応の簡便性等の点から 64 質量%以下が好ましく、より好ましくは 20 質量%以上 64 質量%以下である。

本発明で用いられる反応媒体は、水を 10 質量%以上含有する溶液であり、水単独であっても差し支えない。水と共に用いられる反応媒体には制限がなく、例えば、アルコール系、エーテル系、エステル系、窒素化合物等が挙げられる。

【0010】

水と均一に混合すると共に、酢酸銅を溶解する溶媒を用いると、反応が均一に行われるので好ましい。このような観点から、アルコール系溶媒が好ましい。アルコールとして、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール等が挙げられる。

【0011】

本発明で用いられる酢酸銅の濃度には制限はないが、反応装置の簡便性とコストから、0.01 質量%以上 50 質量%以下が好ましい。酢酸銅の一部が反応溶媒に未溶解であってもよい。酢酸銅の濃度が 0.01 質量%未満では、1 回の反応で得られる酸化第一銅微粒子の収量が少なくなり、50 質量%を越えると、酢酸銅とヒドラジンの反応が不均一になりやすくなる。コストと反応装置の簡便性

等の点から、より好ましい範囲は、3質量%以上20質量%以下である。

【0012】

本発明における反応温度は、好ましくは5℃以上85℃以下、より好ましくは10℃以上40℃以下である。反応温度が5℃未満になると、水等の溶媒が凍結して、ヒドラジンの還元能力が低下する場合があります、反応温度が85℃を越えると、水等の溶媒の沸騰、酸化第一銅粒子の成長等が起る場合がある。

本発明により、粒径が100nm以下の酸化第一銅微粒子が得られる。得られた粒子は互いに弱く接触して、軟凝集体を形成しており、還元反応終了後には、反応器の底部に沈降物として存在する。この沈降物は、有機分散媒に再分散させることが可能であり、それによって酸化第一銅コロイド分散液を得ることが可能である。有機分散媒としては、アルコール系、エーテル系、エステル系、窒素化合物等が使用可能であるが、コロイド分散液の安定性の観点から、好ましいのは多価アルコールを10質量%以上含む有機分散媒である。多価アルコールの含有量が10質量未満であると、コロイドの安定性が低下する。

【0013】

多価アルコールは、分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であり、液体であることが好ましい。このような化合物として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオール等が挙げられる。これらのポリオール溶媒は、単独で用いてもよいし、複数のポリオール溶媒を混合して用いてもよい。

【0014】

酸化第一銅微粒子の軟凝集体を有機分散媒へ再分散する方法としては、粉体を液体に分散する一般的な方法を用いることができる。例えば、超音波法、ミキサー法、3本ロール法、ボールミル法等を挙げることができる。通常は、これらの分散手段の複数を組み合わせて分散を行う。これらの分散処理は室温で行っても、溶媒の粘度を下げるために、加熱して行ってもよい。酸化第一銅コロイド分散液を得るために必要な分散時間は、分散方法にも依存するが、例えば、超音波法

を用いる場合には5分程度で充分である。

【0015】

本発明の製造方法により、粒径100nm以下の酸化第一銅微粒子を簡便に製造することができる。得られる粒子は粒径が極めて小さく、得られた粒子は比較的低温の加熱処理で還元・融着するので、導電性の高い銅被膜を比較的低温の加熱処理で製造することができる。また、本発明で得られるコロイド分散液は酸化第一銅微粒子が溶液中に均一に分散しており、インクジェット法により超微細配線を描画する際の、インク用フィラーとして使用することが可能である。また、得られる粒子は大きな表面積を持ち、例えば、触媒の用途においては活性向上の効果を有する。

【0016】

【発明の実施の形態】

次に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

本発明において、酸化第一銅粒子の粒径は、日本分光株式会社製透過型電子顕微鏡（JEM-4000FX）を用いて表面を観察して測定し、その平均粒径を求めることによって得られる。

得られた粒子が酸化第一銅であることは、（株）リガク製X線回折装置（Rigaku-RINT 2500）を用いて、 36.5° 、及び 42.4° にそれぞれ（111）、（200）面に由来する強い回折ピークを観測し、酸化第一銅のXRDパターンと一致することにより確認できる。

【0017】

【実施例1】

無水酢酸銅（和光純薬工業（株）製）8gに精製水70mlを加え、 25°C で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が1.2になるように64質量%のヒドラジン抱水物2.6mlを加えて反応させ、平均粒径20nmの酸化第一銅微粒子を得た。得られた酸化第一銅微粒子3.0gと、ポリエチレングリコール（平均分子量600、和光純薬工業製）0.6gとジエチレングリコール（和光純薬工業（株）製）2.4gを混合し、（株）キーエンス製攪拌脱泡機（HM-5

00) を用いて、攪拌モード10分、脱泡モード5分の条件で分散処理を行った。

得られた酸化第一銅分散体を、スライドガラス上に、長さ5cm、幅1cm、厚み20 μ mになるように塗布した。焼成炉内に上記スライドガラスを入れ、炉内を真空ポンプで脱気した後、水素ガスを1リットル/分の流量で流した。焼成炉の温度を室温から250℃まで1時間かけて昇温し、250℃に到達後、この温度でさらに1時間加熱して焼成した。冷却後、スライドガラスを取り出してスライドガラスを観察したところ、厚み10 μ mの銅被膜が形成していることを確認した。この銅被膜の体積低効率 γ は $7.5 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ であり、低い値であった。

【0018】

【実施例2】

無水酢酸銅（和光純薬工業（株）製）8gに精製水70mlを加え、25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が1.1になるように20質量%のヒドラジン抱水物7.8mlを加えて反応させ、平均粒径30nmの酸化第一銅微粒子を得た。

【0019】

【実施例3】

無水酢酸銅（和光純薬工業（株）製）8gに精製水70mlを加え、25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が0.6になるように64質量%のヒドラジン抱水物1.32mlを加えて反応させ、平均粒径30nmの酸化第一銅微粒子を得た。

【0020】

【実施例4】

無水酢酸銅（和光純薬工業（株）製）8gに精製水70mlを加え、25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が3.0になるように64質量%のヒドラジン抱水物6.5mlを加えて反応させ、平均粒径60nmの酸化第一銅微粒子を得た。

【0021】

【実施例 5】

無水酢酸銅（和光純薬工業（株）製）8 g に精製水 70 ml を加え、60℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が 0.9 になるように 64 質量%のヒドラジン抱水物 2 ml を加えて反応させ、平均粒径 50 nm の酸化第一銅微粒子を得た。

【0022】**【実施例 6】**

無水酢酸銅（和光純薬工業（株）製）8 g に精製水 7 ml 及びエチレングリコール 63 ml を加え、室温 25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が 0.9 になるように 64 質量%のヒドラジン抱水物 2.0 ml を加えて反応させ、平均粒径 30 nm の酸化第一銅微粒子を得た。

【0023】**【実施例 7】**

無水酢酸銅（和光純薬工業（株）製）8 g に精製水 20 ml 及びエタノール 50 ml を加え、室温 25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が 1.1 になるように 64 質量%のヒドラジン抱水物 2.4 ml を加えて反応させ、平均粒径 30 nm の酸化第一銅微粒子を得た。

【0024】**【実施例 8】**

実施例 1 で得られた酸化第一銅微粒子 1 g をジエチレングリコール 30 ml に加え、5 分間超音波分散処理を施すことにより、酸化第一銅コロイド分散液を作成した。コロイド分散液は黄色～赤紫色を呈し、数日にわたって安定であった。

【0025】**【比較例 1】**

無水酢酸銅（和光純薬工業（株）製）8 g に精製水 70 ml を加え、室温 25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が 0.3 になるように 64 質量%のヒドラジン抱水物 0.66 ml を加えて反応させ、平均粒径 200 nm の酸化第一銅微粒子を得た。

【0026】

【比較例 2】

無水酢酸銅（和光純薬工業（株）製）8 g にジエチレングリコール 70 ml を加え、25℃で攪拌しながらヒドラジン対酢酸銅のモル比が 1.2 になるように 64 質量%のヒドラジン抱水物 2.6 ml を加えて反応させたところ、第一酸化銅微粒子は生成せず、銅が生成した。

【0027】

【比較例 3】

塩化銅（和光純薬工業（株）製）0.22 g に精製水 10 ml を加え、室温 25℃で攪拌しながらヒドラジン対塩化銅のモル比が 0.6 になるように 64 質量%のヒドラジン抱水物 50 μ l を加えて反応させたところ、第一酸化銅微粒子は生成せず、銅が生成した。

【0028】

【比較例 4】

硫酸銅（和光純薬工業（株）製）0.26 g に精製水 10 ml を加え、室温 25℃で攪拌しながらヒドラジン対硫酸銅のモル比が 0.6 になるように 64 質量%のヒドラジン抱水物 50 μ l を加えて反応させたところ、第一酸化銅微粒子は生成せず、銅が生成した。

【0029】

【発明の効果】

本発明により、粒径 100 nm 以下の酸化第一銅微粒子を簡便に製造することができる。得られる粒子は粒径が小さいので、高密度配線の導電性フィラー原料として用いることが可能である。

この酸化第一銅微粒子含有組成物を、プリント配線板の回路パターン形成、各種ビアホールの導体形成や微細部品の接合等に用いることにより、微細回路の描画性能、該当回路パターン等の導電率特性、光学（透過）特性や接合強度特性等改善することができる。

本発明により得られる粒子は大きな表面積を持ち、例えば、触媒の用途において活性向上の効果を有する。また、この粒子は粒径が極めて小さいので、インクジェット法により微細配線を描画する際の、インク用フィラーとして使用するこ

とが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 安価な原料を用いて、容易な反応プロセスにより、粒径100nm以下の酸化第一銅微粒子を製造する方法を提供すること。

【解決手段】 水を10質量%以上含む溶液中において、酢酸銅をヒドラジンで還元して酸化第一銅を得る際に、銅塩1モルに対して0.2～5.0モルのヒドラジンを用いることを特徴とする酸化第一銅微粒子の製造方法、及び。得られた酸化第一銅微粒子を、有機分散媒に再分散させることを特徴とする酸化第一銅コロイド分散液の製造方法。

【選択図】 選択図なし。

特願2002-350998

出願人履歴情報

識別番号

[000000033]

1. 変更年月日

2001年 1月 4日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名

旭化成株式会社